

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



RECEIVED
MAR 15 2002
TC 1700

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 63 254.8

Anmeldetag: 19. Dezember 2000

Anmelder/Inhaber: General Motors Corporation (n.d.Ges.d.Staates Delaware), Detroit, Mich./US

Bezeichnung: Brennstoffzellensystem mit Strömungspassagen und/oder -räumen, die im Betrieb feuchte Gase führen sowie ein Verfahren zum Betrieb eines solchen Brennstoffzellensystems

IPC: H 01 M 8/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 8. Februar 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Brand

Brennstoffzellensystem mit Strömungspassagen und/oder -räumen, die im Betrieb feuchte Gase führen sowie ein Verfahren zum Betrieb eines solchen Brennstoffzellensystems.

Brennstoffzellensysteme sind in verschiedenen Ausführungsformen bekannt. Zum Beispiel gibt es u.a. folgende Arten von Brennstoffzellen:

PEM-Brennstoffzellen (Proton Exchange Membrane),
DMFC-Brennstoffzellen (Direct Methanol Fuel Cell)
SOFC-Brennstoffzellen (Solid Oxide Fuel Cell)
MCFC-Brennstoffzellen (Molten Carbide Fuel Cell)
PAFC-Brennstoffzellen (Phosphoric Acid Fuel Cell) und
AFC-Brennstoffzellen (Alkaline Fuel Cell).

Von diesen Brennstoffzellenarten benötigen mindestens PEM Brennstoffzellen, die mit Wasserstoff oder einem wasserstoffreichen Synthesegas gespeist werden, auf der Wasserseite der Brennstoffzellen eine gewisse relative Feuchtigkeit, um funktionieren zu können. Aus diesem Grunde ist es bisher üblich gewesen, auf der Anodenseite der Brennstoffzellen einen Wasserstoffbehälter vorzusehen, der Wasser an eine Befeuchtungseinrichtung für die Befeuchtung des Wasserstoffgases liefert.

Weiterhin sind ähnliche Befeuchtungseinrichtungen auf der Kathodenseite der Brennstoffzelle vorgesehen und sorgen dafür, auf der Kathodenseite der Brennstoffzellen, den den Brennstoffzellen zugeführten Sauerstoff (üblicherweise in der Form von Luft) entsprechend zu befeuchten.

Die Befeuchtung der Gase sowohl auf der Anodenseite als auch auf der Kathodenseite ist vor allem bei Inbetriebnahme der Brennstoffzellen notwendig. Im Betrieb der Brennstoffzellen wird Wasser erzeugt und sorgt für die notwendige Befeuchtung der entsprechenden Gase, wie später in der Beschreibung von Ausführungsbeispielen näher erläutert wird. Die Befeuchtungseinrichtungen sind somit im Prinzip nur bei Inbetriebnahme der Brennstoffzellen erforderlich, um das Anlaßverfahren der Brennstoffzellen positiv zu beeinflussen. Es ist jedoch problematisch, die entsprechenden Wasserbehälter vorzusehen, da man bei Minustemperaturen dafür sorgen muß, daß das in den Wasserbehältern enthaltene Wasser nicht einfriert. Es sind schon Vorschläge gemacht worden, um die Wasserbehälter und Befeuchtungseinrichtungen wegzulassen.

Selbst wenn Befeuchtungseinrichtungen fortgelassen werden, besteht ein Problem, und zwar derart, daß das auf der Kathodenseite und Anodenseite der Brennstoffzellen vorhandene Wasser, das sich im Betrieb gebildet hat, bei Abkühlung der Brennstoffzellen kondensiert und Wassertropfen bildet. Es besteht eine ausgeprägte Gefahr, daß bei Minustemperaturen die so ausgeschiedenen Wassertröpfchen frieren und im Betrieb oder bei erneuter Inbetriebnahme der Brennstoffzellen die Gasströmung durch die entsprechenden, häufig eng bemessenen Passagen und Räume mindestens teilweise behindert.

Eine solche Eisbildung kann die Durchströmung mit Wasserstoff und/oder Luftsauerstoff behindern oder verhindern, so daß der Betrieb oder eine erneute Inbetriebnahme des Brennstoffzellensystems verhindert wird oder sehr schleppend anläuft. Weiterhin werden die entsprechenden Gase nicht befeuchtet, da das Wasser in Form von Eis ausgeschieden ist.

Die mangelnde Befeuchtung der Gase kann bei einer PEM-Brennstoffzelle zur Schädigung der Membrane führen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Brennstoffzellensystem der eingangs genannten Art sowie ein Verfahren zum Betrieb eines solchen Brennstoffzellensystems vorzusehen, das es ohne weiteres ermöglicht, den Betrieb bei Minusgraden, beispielsweise bis -40°C , zuzulassen, ohne daß ausgeschiedenes Wasser durch Einfrieren die erforderliche Gasströmung be- oder verhindert oder daß die Membrane der Brennstoffzellen beschädigt werden oder daß Frostschäden am Brennstoffzellensystem auftreten. Weiterhin soll die Notwendigkeit einen gesonderten Wasserbehälter oder eine Befeuchtungseinrichtung vorzusehen, entfallen oder wenn sie doch vorhanden sind, diese bei Minusgraden restlos zu entleeren.

Darüber hinaus soll erfindungsgemäß der Betrieb bzw. die Inbetriebnahme der Brennstoffzellen bei Temperaturen bis etwa -40°C ermöglicht werden, ohne daß sich die Anlaufphase sehr langsam abläuft.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, stets dafür zu sorgen (auch bei tiefen Temperaturen), daß die relative Feuchte in den Brennstoffzellen, d.h. in den durch die Brennstoffzellen strömenden Gasen, bei einem akzeptablen, zumindest im wesentlichen konstanten Wert bleibt.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird erfindungsgemäß vorgesehen, daß mindestens ein Teil der Strömungspassagen und/oder -räume mit einer Beschichtung versehen ist, die bei niedrigeren Temperaturen Wasser in ver-

teilter Form aufnimmt und bei höheren Temperaturen das Wasser mindestens zum Teil wieder abgibt.

Die Erfindung beruht somit auf der Erkenntnis, daß es Beschichtungen gibt, die bei niedrigen Temperaturen Wasser in verteilter Form aufnimmt, wodurch die Bildung von Wassertropfen und das Zusammenlaufen von Wassertropfen zu größeren Wassermengen verhindert wird, wobei die verteilte Form des Wassers so fein verteilt ist, daß das Wasser auch bei Temperaturen von -40°C oder weniger nicht einfriert oder, wenn es einfrieren sollte, aufgrund der kleinen Wasservolumen nicht zu Gefrierschäden führt. Weiterhin wird erfindungsgemäß anerkannt, daß die so gespeicherten Wassermengen bei höheren Betriebstemperaturen mindestens zum Teil wieder freigegeben werden und somit für die Befeuchtung der entsprechenden Gase sorgt.

Besonders günstig für eine Brennstoffzelle ist die Tatsache, daß bei niedrigen Temperaturen relativ wenig freigesetztes Wasser für die erforderliche relative Feuchte sorgt, während bei höheren Temperaturen relativ viel Wasser freigegeben wird und auch bei diesem Umstand für annähernd die gleiche relative Feuchte sorgen kann.

Das bedeutet, daß die relative Feuchte in den Gasen bzw. in den Brennstoffzellen zumindest im wesentlichen konstant gehalten werden kann. Dies ist ideal für den Betrieb einer Brennstoffzelle. Überschüssiges Wasser wird mit den Abgasen der Brennstoffzellen als Wasserdampf abgegeben. Es besteht keine Notwendigkeit, Wasser in Behältern zu speichern oder besondere Befeuchtungseinrichtungen vorzusehen, um die Betriebsgase der Brennstoffzellen zu befeuchten. Einzig und allein das Vorsehen einer

entsprechenden Beschichtung macht es somit möglich, auf einem Schlag auf Befeuchtungseinrichtungen und Wasserbehälter zu verzichten, das Brennstoffzellensystem zu befähigen, bei ausgeprägten Minusgraden, wie beispielsweise -40°C , zu arbeiten und für eine ausreichende Befeuchtung der Betriebsgase zu sorgen, was die Membrane vor Schäden schützt und einem schnelleren Anlassen des Brennstoffzellensystems zugute kommt.

Es gibt eine Vielzahl unterschiedlicher Möglichkeiten eine entsprechend Beschichtung zu realisieren.

Es ist beispielsweise bekannt, daß Silikate mit der allgemeinen Formel $X_{12} [(Al\ O_2)_{12}(Si\ O_2)_{12}] \cdot xH_2O$, wo $X = Li, Na, K, Rb, Cs$ und x eine Ganzzahl ist, in der Lage sind, relativ große Mengen an Wasser in den Poren der Beschichtung aufzunehmen, wobei diese Poren Größen im Nanometerbereich aufweisen. Ähnliches gilt für Silikate der allgemeinen Formel $Y_{12} [(Al\ O_2)_{12}(Si\ O_2)_{12}] \cdot xH_2O$, wo $Y = Be, Mg, Ca, Sr$ oder Ba ist.

Die Beschichtung kann als Alkali- und Erdalkali-Aluminiumsilikat, d.h. sogenannte Zeolite, realisiert werden. Es kann sich außerdem bei der Beschichtung um Polysiloxane handeln, wobei eine ganze Reihe von geeigneten Polysiloxanen auf dem Gebiet der Gaschromatographie an sich bekannt sind.

Eine andere Möglichkeit, die Beschichtung zu realisieren, besteht darin, diese in Form eines Polymers vorzusehen, das mit Säureresten oder Lauenresten versehen ist, die eine chemische Affinität für Wasser aufweisen. Beispielsweise kann es sich bei dem Polymer um ein modifiziertes Polyethylenglykol handeln. Solche und ähnliche Beschichtungen werden in so-

genannten Gaschromatographen verwendet und werden dort als dünne Beschichtung auf der Innenwand von langen Kapillaren abgelagert. Die Technologie existiert somit auch Passagen und Räume kleinerer Abmessungen mit entsprechenden Beschichtungen auszustatten. Darüber hinaus haben die genannten Materialien für die Beschichtungen den Vorteil, daß sie preisgünstig erhältlich sind.

Weiterhin befaßt sich die Erfindung mit einem Verfahren zum Betrieb eines Brennstoffzellensystems mit Strömungspassagen und/oder -räumen, die im Betrieb feuchte Gase führen mit dem besonderen Kennzeichen, daß nach dem Abschalten des Brennstoffzellensystems zumindest ein Teil des in den feuchten Gasen enthaltenen Wassers von einer Beschichtung absorbiert wird, die sich auf der Innenseite mindestens eines Teils der Strömungspassagen und/oder -räume befindet und dort derart gespeichert wird, daß bei Minusgraden ein Einfrieren des Wassers nicht oder nur im unschädlichen Maße eintritt und daß bei Wiederaufnahme des Betriebs des Brennstoffzellensystems und der damit einhergehenden Erwärmung das von der Beschichtung gespeicherte Wasser mindestens zum Teil wieder freigegeben wird und für die erforderliche Befeuchtung der Gase ausgenutzt wird.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen des Brennstoffzellensystems bzw. des Betriebsverfahrens sind den Unteransprüchen sowie der nachfolgenden Beschreibung zu entnehmen.

Die Erfindung wird nachfolgend näher erläutert anhand einer Skizzenreihe, die in der Zeichnung dargestellt ist.

Die Zeichnungsreihe zeigt in:

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer einzelnen PEM-Brennstoffzelle, die mit einer erfindungsgemäßen Beschichtung versehen ist, und

Fig. 2 eine schematische Darstellung eines Teils einer mit einer erfindungsgemäßen Beschichtung versehenen PEM-Brennstoffzelle, im Querschnitt gesehen.

Die Fig. 1 zeigt eine schematisierte Darstellung eines Brennstoffzellensystems 10, und zwar beschränkt auf den sogenannten Stack 12, d.h. einen Stapel von übereinander oder nebeneinander angeordneten Brennstoffzellen mit den unmittelbar am Stack 12 anschließenden Leitungen. Dem Stack 12 wird auf der Anodenseite 13 Wasserstoff bei einem gewissen Überdruck über die Leitung 14 zugeführt. Auf der Kathodenseite 15 wird dem Stack 12 Luft über die Leitung 16 diesem ebenfalls mit einem geeigneten Überdruck zugeführt. Die Brennstoffzelle umfaßt eine Membran, hier schematisch als 18 dargestellt die im Betrieb feucht gehalten werden muß, wobei der über die Leitung 14 zugeführte Wasserstoff Protonen liefert, die sich durch die Membran 18 hindurch bewegen und auf der anderen Seite der Membran mit der zugeführten Luft reagieren und Wasserdampf bilden, die als nicht brennbare Abgase über die Leitung 20 abgeführt werden.

Da es nicht möglich ist sicherzustellen, daß die gesamte Menge an Wasserstoff, die über die Leitung 14 dem Stapel zugeführt wird in dem Stack 12 mit Luftsauerstoff umgesetzt wird, verläßt ein Anteil des Wasserstoffs den Stapel 12 wieder über die Leitung 22 und wird über die weitere Lei-

tung 24 als brennbares Abgas zu einer Brennkammer abgeführt, wo er mit zusätzlicher Luft zum Erzeugen von sauberen Abgasen, ggf. mit gleichzeitiger Wärme Gewinnung, gebrannt wird.

Ein Teil des über die Leitung 22 abströmenden Wasserstoffs wird aber manchmal über die Verbindungsleitungen 26 und 28 und einer Pumpe 30 in die Leitung 14 wieder eingespeist, d.h. wieder zugeführt.

Sowohl auf der Anodenseite 13 des Brennstoffzellensystems, d.h. der Wasserstoffseite, als auch auf der Kathodenseite des Brennstoffzellensystems, d.h. der Luftseite befindet sich Wasser (wie später näher erläutert wird), und es ist möglich, das Wasser in einem Behälter 32 zu sammeln und ggf. über eine Leitung 34 einer Befeuchtungseinrichtung (nicht gezeigt) für die zugeführte Wasserstoffmenge zuzuführen.

Es ist außerdem möglich, einen entsprechenden Wassersammelbehälter auf der Luftseite des Brennstoffzellensystems anzuordnen und ggf. eine Befeuchtungseinrichtung für die zugeführte Luft hinzuzufügen.

Das System wie bisher beschrieben ist im Stand der Technik bestens bekannt und wird somit im weiteren Detail nicht näher erläutert.

Wesentlich bei der vorliegenden Erfindung und im Stand der Technik bisher nicht bekannt ist das Vorsehen einer Beschichtung wie 36 in allen oder mindestens einem Teil der Strömungspassagen und/oder Strömungsräume des Brennstoffzellensystems, die in der Lage ist, Wasser in fein verteilter Form aufzunehmen, wie später näher erläutert wird. Vorerst wird aber anhand der Figur 2 die Anordnung der Beschichtung 36 innerhalb einer Brennstoffzelle beschrieben, wobei die Beschreibung der

Brennstoffzelle insgesamt für ein besseres Verständnis des Brennstoffzellensystems nützlich ist.

Die Fig. 2 zeigt, ebenfalls in stark schematischer Form und nicht maßstabsgetreu, einen Abschnitt einer einzigen Brennstoffzelle im Querschnitt gesehen. Der mittlere Teil der Brennstoffzelle 38 ist die sog. MEA (Membrane Electrode Assembly) und besteht aus einer mittleren Membran 40, bspw. aus NAFION, die von der Firma A.I. Dupont de Nemur & Co. erhältlich ist, wobei ein vergleichbares Produkt bspw. auch von der Firma Dow Chemical erhältlich ist. Auf der in Figur 2 oberen Seite der Membran 40 befindet sich eine Elektrode 42, die in diesem Fall die Anode darstellt, während eine weitere Elektrode, die Kathode 44, sich unterhalb der Membran 40 befindet.

Die Elektroden 42 und 44 bestehen in diesem Beispiel in an sich bekannter Weise aus fein verteilten Kohlenstoffteilchen, fein verteilten katalytischen Teilchen und einem protonenleitendem Material. Die katalytischen Partikel bestehen vorzugsweise aus Platin und werden auf den internen und externen Oberflächen der die Elektrode 42 bildenden Kohlenstoffteilchen getragen. Die Teilchen der Elektroden bilden Poren, die es den jeweiligen Gasen (Wasserstoff auf der Anodenseite und Luftsauerstoff auf der Kathodenseite) ermöglichen durch die Elektroden hindurchzuwandern, so daß elektrochemische Reaktionen benachbart zu den Katalysatorteilchen ablaufen können.

Die Kathode 44 ist von der Grundfunktion her der Anode 42 sehr ähnlich, jedoch in gewissen Eigenschaften unterschiedlich, um den jeweiligen Aufgaben gerecht zu werden. Eine MEA 38 dieser Art ist beispielsweise in der

USPS 5,272,017 der vorliegenden Anmelderin im Detail beschrieben und es ist daher nicht nötig, die Beschreibung hier im Detail wiederzugeben.

Die MEA 38 ist wie üblich zwischen zwei sog. bipolaren Platten 46 und 48 angeordnet, wobei die bipolare Platte 46 Strömungspassagen und -räume wie 50 aufweist, die vom Wasserstoff durchströmt werden, damit der Wasserstoff an die MEA 38 herangeführt werden kann. Gleichzeitig sorgt die bipolare Platte 46 für einen elektrischen Kontakt zu der Elektrode 42 der MEA, damit der in der Brennstoffzelle erzeugte elektrische Strom über die bipolaren Platten abgeführt werden kann. Die bipolaren Platten bestehen üblicherweise entweder aus Metall oder aus Graphit, bspw. Graphit mit einem Kunststoffbindemittel.

Die bipolare Platte 48 auf der Unterseite der MEA 38 in Fig. 2 ist identisch zu der bipolaren Platte 46 ausgebildet, die der MEA 38 zugewandten Strömungspassagen 52 dienen aber hier für die Zufuhr von Luft und Sauerstoff, damit die gewünschte elektrochemische Reaktionen ablaufen können.

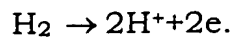
Die Oberseite der bipolaren Platte 46 der Fig. 2 ist mit entsprechenden Strömungspassagen 52 ausgestattet, die in einem Brennstoffzellensystem bestehend aus einem Stapel von Brennstoffzellen, d.h. in einem Stack 12, für die Zufuhr von Luftsauerstoff an die darüberliegende MEA (noch nicht gezeichnet) der darüberliegenden Zelle sorgt.

In gleicher Weise weist die untere bipolare Platte 48 Strömungspassagen und -räume 50, die für die Zufuhr von Wasserstoff an der MEA der darunterliegenden Brennstoffzelle sorgen (ebenfalls nicht gezeigt). Somit ist

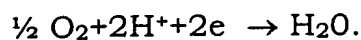
jede bipolare Platte 46 bzw. 48 auf einer Seite mit der Anode einer Brennstoffzelle in Berührung und auf der andern Seite mit der Kathode der benachbarten Brennstoffzelle. Die bipolaren Platten sind für die von ihr geführten Gase Wasserstoff und Sauerstoff undurchlässig, dienen aber den elektrischen Stromfluß durch die Brennstoffzelle zu ermöglichen, weshalb sie elektrisch leitend sein müssen.

Auch in Fig. 2 deutet das Bezugszeichen 36 auf die erfindungsgemäße Beschichtung, die an den Bodenflächen und Seitenflächen der in die Elektroden eingearbeiteten Strömungskanäle, -passagen und -räume vorhanden ist, um dort Wasser aufzunehmen.

Der Vollständigkeit halber wird darauf hingewiesen, daß bei einer solchen Brennstoffzelle der molekulare Wasserstoff H_2 an der Anode 42 gemäß folgender Gleichung aufgeteilt wird:



Die Protonen, d.h. die H^+ -Bestandteile können durch die Membran 46 hindurch wandern und reagieren auf der anderen Seite der Membran 46 mit Sauerstoff gemäß folgender Gleichung:



Man sieht somit, daß auf der Kathodenseite Wasser entsteht; dies wird abgeführt entweder durch einfaches Abfließen oder durch Verdampfen. Es ist jedoch möglich, wie oben erwähnt einen Wassersammelbehälter vor-

zusehen, um das gebildete Wasser zu sammeln und von der Brennstoffzelle zu entfernen.

Eine gewisse Rückdiffusion von Wasser von der Kathodenseite zu der Anodenseite der Brennstoffzellen findet statt, weshalb dort im Betrieb Wasser vorhanden ist, die für die Befeuchtung des Wasserstoffs sorgen kann. Gerade bei Inbetriebnahme der Brennstoffzellen ist es jedoch wichtig den Wasserstoff und hierdurch die Membrane zu befeuchten, um das richtige Funktionieren der Brennstoffzelle sicherzustellen und eine Beschädigung der Membran zu vermeiden.

Wasser wird außerdem durch einen elektroosmotischen Transportmechanismus mit dem Protonenfluß von der Anode zu der Kathode gezogen.

Hieraus ist ersichtlich, daß Wasser zwangsläufig sowohl auf der Anodenseite als auch auf der Kathodenseite im Betrieb der Brennstoffzelle vorhanden sein muß. Wichtig ist, daß eine gewisse relative Feuchte auf beiden Seiten herrscht, wobei eine relative Feuchte von mindestens etwa 50% sich als günstig erwiesen hat.

An dieser Stelle soll zum Ausdruck gebracht werden, daß es viele verschiedene Ausführungsformen von PEM-Brennstoffzellen gibt, die aber alle, selbst wenn sie abweichende Konstruktionen haben, im Prinzip ähnlich arbeiten und alle Wasserstoff und Sauerstoff führende Räume und Passagen aufweisen und alle Wasser produzieren.

Die erfindungsgemäße Beschichtung 36 spielt im Zusammenhang mit der Befeuchtung der Betriebsgase und der Betriebsfähigkeit der Brennstoff-

zelle sowie der Vermeidung von Schäden und schlechter Eigenschaften bei tiefen Temperaturen der Brennstoffzellen eine entscheidende Rolle.

Wenn die erfindungsgemäße Beschichtung nicht vorhanden ist, kann eine Situation eintreten, bei der beim Betrieb des Brennstoffzellensystems bei niedrigen Temperaturen bzw. beim Abschalten des Brennstoffzellensystems, Wasser in den Rohrleitungen und Strömungspassagen und -räumen kondensiert und dort beispielsweise nach Beenden des Betriebes einfriert. Dabei können sich die Wassertröpfchen verbinden und die Durchströmung der zugeführten Gase vollständig blockieren. Durch das Einfrieren des Wassers können auch Frostschäden im Brennstoffzellensystem auftreten sowie eine Beschädigung der Membrane bis hin zum Platzen der Rohrleitungen bzw. Teile der Brennstoffzellen.

Auch der Betrieb eines Brennstoffzellensystems, beispielsweise in einem Kraftfahrzeug bei niedrigen Temperaturen, kann durch das Auskondensieren und Einfrieren von Wasser stark eingeschränkt werden. Wenn ein Vorratsbehälter für eine Befeuchtungseinrichtung vorgesehen ist oder wenn Wasserabscheider innerhalb des Brennstoffzellensystems vorgesehen sind, besteht auch die Gefahr, daß das dort einfrierende Wasser das System beschädigt. Bei Wasserabscheidern kann allerdings dies dadurch verhindert werden, daß bei Beendigung des Betriebes oder in geeigneten Zeiträumen während des Betriebes Wasser aus dem Wasserabscheider abgelassen wird. Dies kann bspw. durch das zeitweise Öffnen eines Magnetventils erfolgen.

Die erfindungsgemäße Beschichtung vermeidet diese Problematik vollständig. Durch Beschichtung der Strömungspassagen, Rohrleitungen und

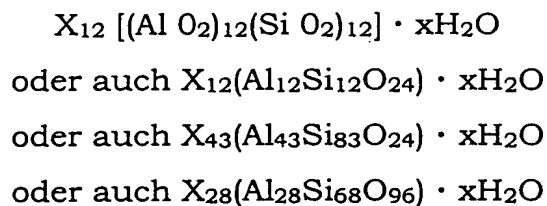
Strömungsräume des Brennstoffzellensystems zum Teil oder vollständig mit porösen Silikatmaterialien (SiO_2) werden Wassertröpfchen durch die kleinen Poren der Materialien förmlich aufgesaugt und in der Beschichtung verteilt. Dabei haben die verwendeten Materialien üblicherweise Porendurchmesser im Bereich von etwa 3 bis 12 nm. Durch Speicherung von Wasser innerhalb von solchen kleinen Poren läßt sich der Schmelzpunkt des Wassers auf bis zu etwa -50°C senken. Daher bleibt das Wasser im Brennstoffzellenfahrzeug, also bis zu Außentemperaturen von -50°C , flüssig und kann nun im Fahrzeug verbleiben.

Da Wasser von der Beschichtung quasi aufgesaugt wird, verbleiben keine größeren Wassertröpfchen, die einfrieren und zu Verstopfung des Brennstoffzellensystems führen, so daß bei solchen kalten Außentemperaturen der Wasserstoffkreislauf und der Sauerstoffkreislauf frei und voll funktionsfähig bleiben, so daß ein Anlassen bei solchen niedrigen Außentemperaturen ohne weiteres möglich ist. Dadurch, daß das Wasser in den Poren in flüssigem Zustand vorliegt, sorgt es auch dafür, daß die gewünschte relative Feuchte noch vorhanden ist und daß Wasser bei steigenden Temperaturen freigegeben wird und von den Gasströmen aufgenommen werden kann.

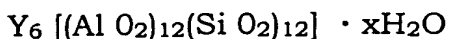
Auf diese Weise wird bei steigenden Temperaturen immer weniger Wasser in der Beschichtung gespeichert und geht in Dampfform in die Gasströme über, so daß die gewünschte relative Feuchte von beispielsweise 50 % über einen breiten Temperaturbereich beibehalten werden kann. Auf diese Weise wird eine Befeuchtungseinrichtung für den Wasserstoff und Sauerstoff entbehrlich, so daß die entsprechenden Vorratsbehälter auch entfallen können und die Gefahr, daß diese einfrieren, nicht mehr gegeben ist.

Wasserabscheider, vor allem auf der Sauerstoffseite des Brennstoffzellensystems, können noch erforderlich sein, können aber stets entleert werden, so daß auch hier keine Einfrierproblematik gegeben ist. Um eine ausreichende Menge an Wasser für das Anlassen zur Verfügung zu haben, kann gegebenenfalls ein Behälter auf der Wasserstoffseite des Brennstoffzellensystems vorgesehen werden, der mit einer größeren Masse an entsprechendem Beschichtungsmaterial gefüllt ist. Es entsteht daher der große Vorteil, daß die Gase nach dem Start relativ schnell befeuchtet werden können.

Die Beschichtung kann die Form eines Aluminiumsilikats haben mit der allgemeinen Formel:



wo $X = Li, Na, K, Rb, Cs$ und x eine Ganzzahl ist und das Wasser in den Poren der Beschichtung (36) aufgenommen wird, die Größen im Nanometerbereich aufweisen. Alternativ hier kann die Beschichtung folgende allgemeine Formel aufweisen:



wo $Y = \text{Be, Mg, Ca, Sr, Ba}$ und x eine Ganzzahl ist und das Wasser in den Poren der Beschichtung (36) aufgenommen wird, die Größen im Nanometerbereich aufweisen

Eine solche Beschichtung kann je nach Auslegung etwa 15 bis 70 % des Eigengewichtes an Wasser speichern. Das Material kann bei Temperaturen im Bereich zwischen 80 und 500°C reaktiviert werden, d.h. vollständig austrocknen, so daß das Material für die Aufnahme von Wasser beim Abkühlen des Systems wieder vorbereitet ist. Das Material hat eine Dichte von etwa 1 g/ml und kann je nach Porengröße im Dichtebereich von 0,01 bis 10 g/ml hergestellt werden. Das Material hat eine spezifische Oberfläche von 50 bis 2000 m²/g, üblicherweise etwa 750 m²/g und kann auch mit Porendurchmessern in Größen zwischen 0,1 und 12 nm ohne weiteres ausgestattet werden, wobei 2 bis 10 nm üblich wären. Das Porenvolumen liegt bei etwa 0,1 bis 100 ml/g, üblicherweise bei 0,35 ml/g. Das Material hat eine spezifische Wärme im Bereich zwischen 0,1 und 10 kJ/kg°C.

Als weitere Alternative kommt für die Beschichtung eine ganze Reihe von sogenannten Polysiloxanen in Frage, wie:

dimethylpolysiloxane,
 5%-phenyl-95%-dimethylpolysiloxane,
 35%-phenyl-65%-dimethylpolysiloxane,
 50%-phenyl-50%-dimethylpolysiloxane,
 6%-cyanopropylphenyl-94%-methylpolysiloxane,
 14%-cyanopropylphenyl-86%-dimethylpolysiloxane,
 70%cyanopropyl(equiv.)polysilphenylene-siloxane,

5%phenyl(equiv.)polycarborane-siloxane,
 8% phenyl(equiv.)polycarborane-siloxane,
 5%phenylmethylpolysiloxane,
 silphenylene polysiloxane,
 50%-trifluorophenylmethylpolysiloxane,
 50%-cyanopropylphenylmethylpolysiloxane,
 cyanopropylphenylmethylpolysiloxane,
 50%phenyl-methyl-polysiloxane,
 14%cyanopropyl-phenyl-methylpolysiloxane.
 75% phenyl-25%methylpolysiloxane
 25%phenyl-75%methylpolysiloxane
 20%phenylmethyl-80%dimethylpolysiloxane
 1%vinyl-5%phenylmethysiloxane

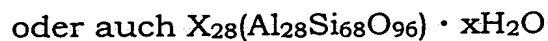
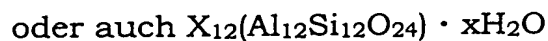
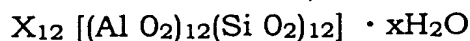
Als Beschichtung 36 käme auch ein Polymer in Frage, das mit Säurere-
 sten oder Laugenresten versehen ist, die eine chemische Affinität für Was-
 ser aufweisen. Ein Beispiel hierfür ist ein modifiziertes Polyethylen glycol.
 Bei solchen Polymere wird das Wasser nicht in Poren der Beschichtung
 aufgenommen sondern wird es chemisch an den entsprechenden Resten
 gebunden. Auch hier liegt ein sehr feine Verteilung des Wassers vor die
 Schutz gegen Tropfenbildung und Einfrieren des Wassers bietet.

Zusammenfassung

Ein Brennstoffzellensystem mit Strömungspassagen und/oder -räumen, die im Betrieb feuchte Gase führen, zeichnet sich dadurch aus, daß mindestens ein Teil der Strömungspassagen und/oder -räume mit einer Beschichtung versehen ist, die bei niedrigeren Temperaturen Wasser in verteilter Form aufnimmt und bei höheren Temperaturen das Wasser mindestens zum Teil wieder abgibt. Diese Beschichtung macht es möglich, daß das Brennstoffzellensystem bei ausgeprägten Minusgraden, wie beispielsweise -40°C , zu arbeiten und für eine ausreichende Befeuchtung der Betriebsgase zu sorgen, was die Membrane vor Schäden schützt und einem schnelleren Anlassen des Brennstoffzellensystems zugute kommt.

Patentansprüche

1. Brennstoffzellensystem (10) mit Strömungspassagen und/oder -räumen (bspw. 14, 16, 20, 22, 26, 28, 50 und 52), die im Betrieb feuchte Gase führen,
dadurch gekennzeichnet,
daß mindestens ein Teil der Strömungspassagen und/oder -räume (bspw. 14, 16, 20, 22, 26, 28, 50 und 52) mit einer Beschichtung (36) versehen ist, die bei niedrigeren Temperaturen Wasser in verteilter Form aufnimmt und bei höheren Temperaturen das Wasser mindestens zum Teil wieder abgibt.
2. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß es sich bei der Beschichtung (36) um ein Silikat mit der allgemeinen Formel:



handelt,

wo $X = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ und x eine Ganzzahl ist und das Wasser in den Poren der Beschichtung (36) aufgenommen wird, die Größen im Nanometerbereich aufweisen.

3. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß es sich bei der Beschichtung (36) um ein Silikat mit der allgemeinen Formel $Y_6 [(Al O_2)_{12}(Si O_2)_{12}] \cdot xH_2O$ handelt, wo $Y = Be, Mg, Ca, Sr, Ba$ und x eine Ganzzahl ist und das Wasser in den Poren der Beschichtung (36) aufgenommen wird, die Größen im Nanometerbereich aufweisen.
4. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß es sich bei der Beschichtung (36) um Alkali- und Erdalkali-Aluminiumsilikate, d.h. sogenannte Zeolite handelt.
5. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß es sich bei der Beschichtung (36) um Polysiloxane handelt.
6. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß es sich bei der Beschichtung (36) um ein Polymer handelt, das mit Säureresten oder Laugenresten versehen ist, die eine chemische Affinität für Wasser aufweisen.

7. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß es sich bei dem Polymer um ein modifiziertes Polyethylenglykol handelt.
8. Brennstoffzellensystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit einem Wasserstoffkreislauf,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Beschichtung (36) sich an der Innenseite von Rohren (14, 22, 26 und 28) und Passagen (50) befindet, die auf der Anodenseite (13) der Brennstoffzellen vorhanden sind.
9. Brennstoffzellensystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit einem Wasserstoffkreislauf,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Beschichtung (36) sich an der Innenseite von Rohren (16, 20) und Passagen (52) befindet, die auf der Kathodenseite (13) der Brennstoffzellen vorhanden sind.
10. Verfahren zum Betrieb eines Brennstoffzellensystems mit Strömungspassagen und/oder -räumen (bspw. 14, 16, 20, 22, 26, 28, 50 und 52), die im Betrieb feuchte Gase führen,
dadurch gekennzeichnet,
daß nach dem Abschalten des Brennstoffzellensystems zumindest ein Teil des in den feuchten Gasen enthaltenen Wassers von einer Beschichtung (36) absorbiert wird, die sich auf der Innenseite mindestens eines Teils der Strömungspassagen und/oder -räume (bspw. 14, 16, 20, 22, 26, 28, 50 und 52) befindet und dort derart gespei-

chert wird, daß bei Minusgraden ein Einfrieren des Wassers nicht oder nur im unschädlichen Maße eintritt und daß bei Wiederaufnahme des Betriebs des Brennstoffzellensystems und der damit einhergehenden Erwärmung das von der Beschichtung (36) gespeicherte Wasser mindestens zum Teil wieder freigegeben wird und für die erforderliche Befeuchtung der Gase ausgenutzt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Menge der Beschichtung (36) derart gewählt wird, daß die relative Feuchte der Gase über den wirksamen Temperaturbereich des Brennstoffzellensystems (10) zumindest im wesentlichen konstant bleibt.
12. Verfahren nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß die relative Feuchte bei ungefähr 50 % gewählt wird.

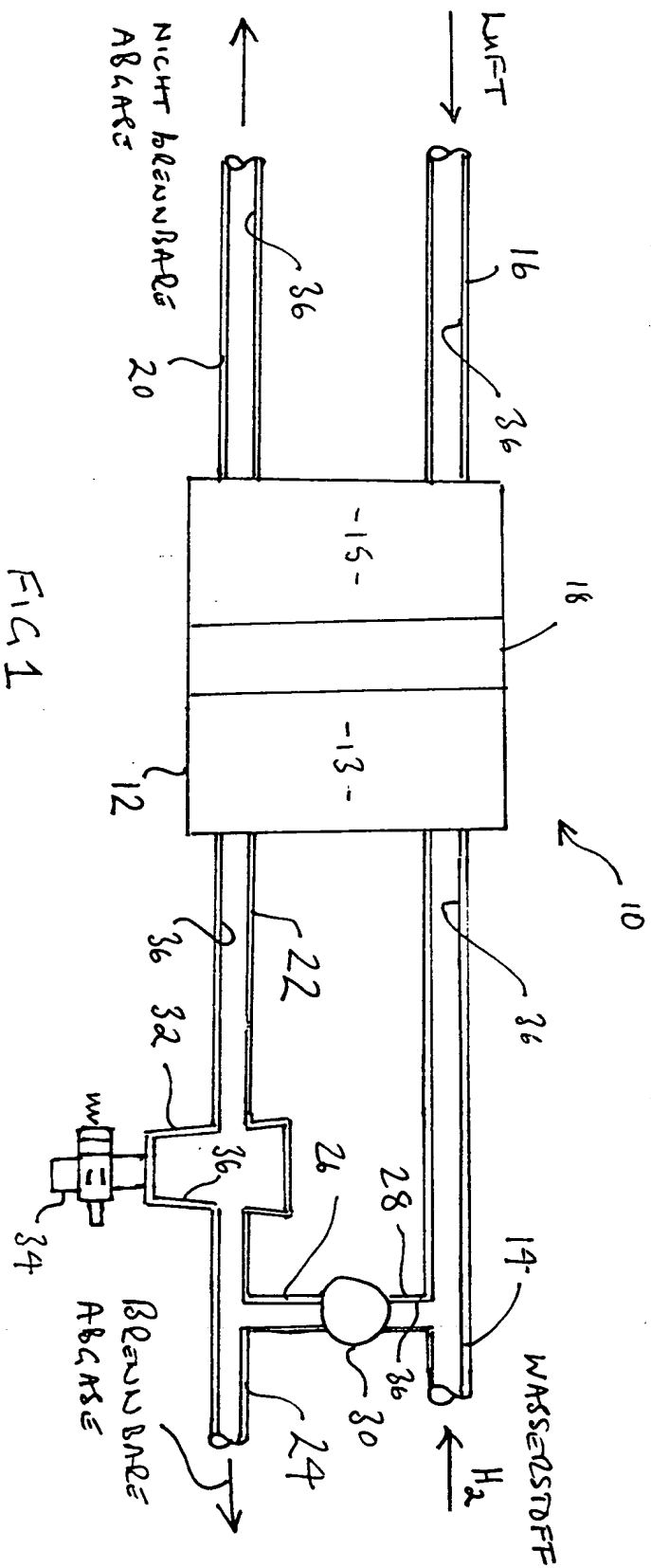


FIG 1

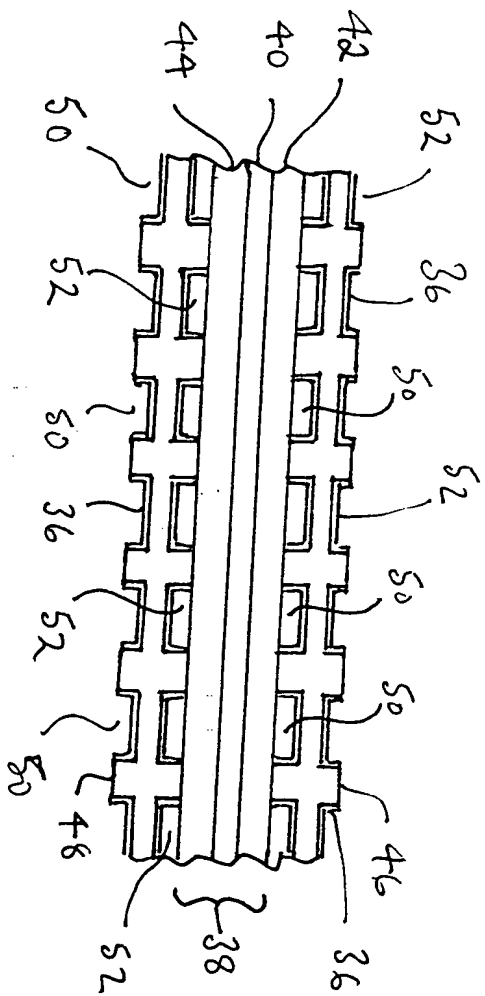


FIG 2